

Г-456

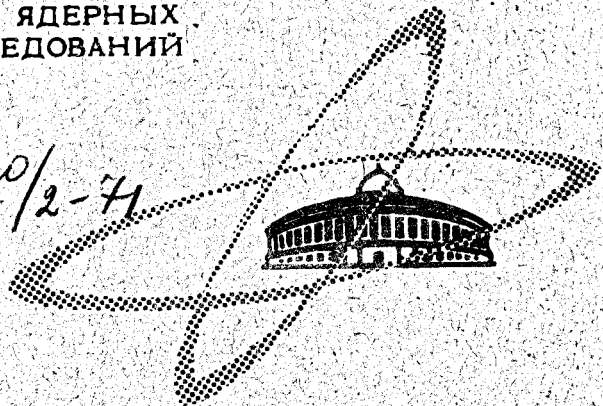
10/10-71

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P6-5683

1520/2-71



М. Гешева, А. Колачковский, Ю.В. Норсеев

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ ИЗО-АЛКИЛ АСТАТИДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛЯННОГО
ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

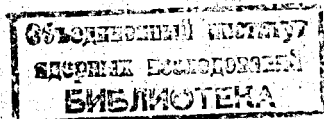
1971

P6-5683

М. Гешева, А. Колачковский, Ю.В. Норсеев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ ИЗО-АЛКИЛ АСТАТИДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛЯННОГО
ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА

Направлено в "Journal of Chromatography"



Гешева М., Колачковский А., Норсеев Ю.В.

P6-5683

Определение температур кипения некоторых изо-алкил астатидов с использованием стеклянного газового хроматографа

С использованием хроматографической установки определены температуры кипения некоторых изо-алкиластатидов, а именно: изо-пропил астатида $112^{\circ} \pm 2^{\circ}$, изо-бутил астатида $142^{\circ} \pm 3^{\circ}$, изо-амил астатида $163^{\circ} \pm 3^{\circ}$, оптически-деятельного атил астатида $165^{\circ} \pm 3^{\circ}$.

Определения выполнены на основании линейного характера зависимости времени удерживания моноастатидных производных на газохроматографической колонке от их температур кипения.

**Препринт Объединенного института ядерных исследований.
Дубна, 1971**

Gesheva M., Kolachkovsky A., Norseyev Yu.

P6-5683

The Determination of the Boiling Point of Some Isoalkyl Astatides by Using a Glass Gas Chromatograph

A gas chromatograph system with a glass working column and a detecting cell is described which allows the determination of the boiling point of some isoalkyl astatides. The determinations have been made on the basis of a linear dependence of the logarithm of retention time of $C_n H_{2n+1} At$ ($n = 2, \dots, 5$) monoastatic derivatives on a gas chromatographic column upon their boiling points. The boiling points for these isoalkyl astatides have been found to be: isopropyl astatide $112^{\circ} \pm 2^{\circ}C$, isobutyl astatide $142^{\circ} \pm 3^{\circ}C$, isoamyl astatide $163^{\circ} \pm 3^{\circ}C$, optically active amyl astatide $165^{\circ} \pm 3^{\circ}C$.

**Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1971**

Синтез и идентификация соединений радиоактивных элементов, находящихся в истинных микроколичествах, являются довольно сложной задачей. Тем больший интерес представляют физико-химические характеристики данных соединений. Для астата, последнего члена группы галогенов, в последнее время синтезированы некоторые фенил- и толилпроизводные^{/1/}; перастат^{/2/} и некоторые нормальные алкиластатиды^{/3/}. Для идентификации полученных соединений использовались электрофорез, тонкослойная и бумажная хроматография, соосаждение и газо-хроматографический метод.

Почти во всех случаях, за исключением последнего, вывод о полученном соединении астата делался на основании аналогии в поведении соединений йода и астата, так как эти методы не позволяют отделить соединение неизотопного носителя-йода от соединения астата. Газохроматографический метод, в основе которого лежит процесс удерживания вещества на активных центрах сорбента, позволяет разделять вещества, обладающие различными энергиями адсорбции. Этот метод позволил наблюдать поведение индивидуального соединения астата. На основании линейной зависимости логарифма времени удерживания от температуры кипения для того же самого *n*-алкилпроизводного фтора, -хлора и -йода, Самсон^{/3/} экстраполяцией по временам удерживания определил температуры кипения астатистых этила, *n*-пропила, *n*-бутила, *n*-амила и *n*-гексила. Подобным методом была определена температура кипения астатобензола^{/4,5/}.

Метод газохроматографического анализа легколетучих соединений в последние годы широко используется при анализе как органических, так и неорганических смесей ^{/6/}; при изучении химических форм, образующихся при различных ядерных превращениях и при радиационных исследованиях ^{/7,8/}. Однако использование промышленных газовых хроматографов с колонками из нержавеющей стали в ряде случаев искажает картину состава исследуемой смеси из-за разложения некоторых неустойчивых соединений, особенно содержащихся в ультрамикроколичествах, на металлических стенках хроматографической колонки. В частности, это относится к галогеносодержащим органическим соединениям. Использование колонок из инертных материалов может, как нам кажется, устранить это неудобство и позволит обнаружить более тонкие эффекты.

С целью разделения, анализа и определения температур кипения некоторых органических соединений астата нами была создана газохроматографическая установка, в которой рабочая колонка и регистрирующая ячейка выполнены из стекла. Использование данной установки позволило определить температуры кипения некоторых изоалкилпроизводных астата, исходя из линейного характера зависимости логарифма времени удерживания алкиластатидов ($C_n H_{2n+1} At$, где $n = 2 \dots 5$) от их температуры кипения.

Экспериментальная часть

Общий вид газо-хроматографической установки показан на рис. 1. Рабочая часть хроматографа представляет собой колонку из молибденового стекла, свернутую в спираль - 1. Длина колонки 2 м, внутренний диаметр - 4 мм. Диаметр спирали, равный 90 мм, был выбран согласно рекомендуемому в ^{/8/} соотношению $d_{\text{спирали}} / d_{\text{колонки}} \geq 20$. В этом случае кривизна колонки не должна сказываться на эффективности разделения.

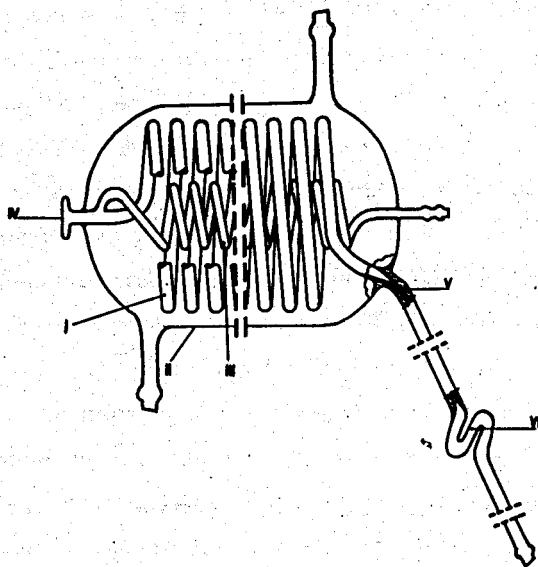


Рис. 1. Стекланный газовый радиохроматограф. I - рабочая колонка, II - термостатирующая рубашка, III - трубка газа-носителя, IV - уплотнитель из вакуумной резины, V - капилляр, VI - регистрирующая ячейка.

Колонка, заполненная хромсорбом (J. Manville , 30-60 меш.) с 10% динонилфталата, помещалась в термостатируемый силиконовым маслом стеклянный цилиндр - II. По середине цилиндра проходила трубка для газа-носителя - III. Газ-носитель (в наших опытах - гелий), проходя через термостатируемый объем, подогревался и подавался в начало рабочей колонки. Анализируемая проба вводилась в колонку через уплотнитель из вакуумной резины -IV прямо в твердый носитель. Такое введение пробы, как известно, способствует хорошему разделению и лучшему формированию пиков. На выходе колонка переходила в капилляр диаметром 0,8 мм - V и далее - в регистрирующую ячейку - VI, которая располагалась над сцинтилляционным счётчиком VA-S-963 (фирмы Вакутроник, ГДР). При объеме регистрирующей ячейки 7 см³ и скорости газа-носителя 30 см³/мин создаются наиболее благоприятные условия как для регистрации по радиоактивности, так и для разделения двух соседних фракций (8). Капилляр и регистрирующая ячейка подогревались дополнительно через намотанную на них проволоку из нихрома сечением 0,1 мм. Для предотвращения конденсации фракций на выходе температура капилляра и регистрирующей ячейки обычно поддерживалась на 30-50°С выше температуры рабочей колонки. Сигнал от сцинтилляционного счётчика подавался на линейный самописец для записи плотности импульсов VA-D-53,1 (фирмы Вакутроник, ГДР) и также на счётное устройство VA-D-60,1 (той же фирмы), что позволяло определять количество импульсов, приходящихся на каждую радиоактивную фракцию.

Используемые для проверки работы газ-хроматографа и регистрирующего устройства алкил-йодиды, меченные иодом-131, синтезировались по методике, описанной в^{/9/}, и химическая чистота их проверялась на газовом хроматографе ЛХМ-7А. Синтез моноацетатпроизводных проводился как при распаде радона, так и путем обмена астата с иодистыми углеводородами^{/3/}.

Обсуждение результатов

Описанный выше газовый хроматограф позволяет эффективно разделять меченные галогенопроизводные (рис. 2). На рис. 3 представлена зависимость логарифма времени удерживания на описанной выше колонке некоторых моноидистых углеводов от температуры кипения этих соединений. Как видно из рисунка, при выбранных условиях работы газового хроматографа эта зависимость имеет строго линейный характер. Подобный характер зависимости был получен также для алкил астатидов: астатистого этила, астатистого *n*-пропила, *n*-бутила и *n*-амила (рис. 4). Температуры кипения нормальных алкиластатидов были взяты из работы ^{/3/}. Кроме C_2H_5At , $n-C_3H_7At$, $n-C_4H_9At$ и $n-C_5H_{11}At$ методами, указанными выше, были синтезированы моноастатиды изо-пропила, изо-бутила, изо-амила и оптически-деятельного амила и определены их времена удерживания (таблица 1).

Таблица 1

Астатистый алкил	Время удерживания (мин) ^{x/}	Температура кипения (°C)
C_2H_5At	7,1±0,1	98±2 ^{xx/}
изо - C_3H_7At	10,7±0,1	112±2
<i>n</i> - C_3H_7At	15,5±0,1	123±2 ^{xx/}
изо - C_4H_9At	24,1±0,5	142±3
<i>n</i> - C_4H_9At	31,3±0,4	152±3 ^{xx/}
изо - $C_5H_{11}At$	41,1±1,0	163±3
оптич. деят. $C_5H_{11}At$	43,2±1,0	165±3
<i>n</i> - $C_5H_{11}At$	60,5±2,5	176±3 ^{xx/}

^{x/} Колонка длиной 2 м, внутренний диаметр - 4 мм, неподвижная фаза 10% динонилфталат на хромосорбе G с зернами размером 30-60 меш, рабочая температура 95°C, газ-носитель - гелий подавался со скоростью 30 см³/мин.

^{xx/} Данные взяты из работы ^{/3/}.

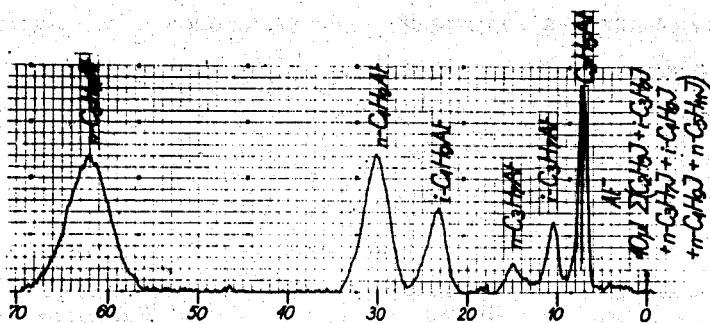


Рис. 2. Хроматограмма разделения алкилстеаратов, образующихся в результате обмена астеата, сорбированного в начале колонки в виде астеата, с иодистыми углеводородами. Колонка длиной 2 м, внутренний диаметр - 4 мм. Неподвижная фаза-хромосорб Г с 10% динонилфталата. Температура колонки 95°C , скорость газа-носителя (гелия) - $30\text{см}^3/\text{мин}$.

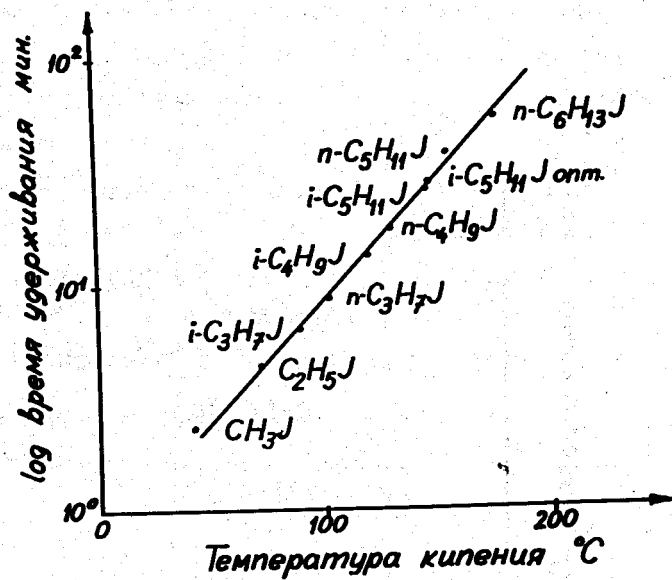


Рис. 3. Зависимость логарифма времени удерживания алкилиодидов на колодке от температуры кипения этих соединений.

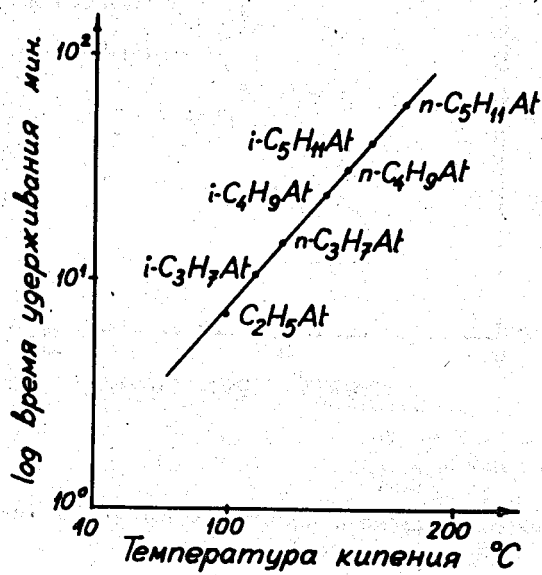


Рис. 4. Зависимость логарифма времени удерживания алкиластатидов на колонке от температуры кипения этих соединений.

Каждая величина времени удерживания представляет собой среднеарифметическое от 5 и более определений, а ошибка - среднеквадратичное отклонение от этих величин.

Так как зависимость логарифма времени удерживания от температуры кипения многоалкидных производных имеет линейный характер (рис. 3 и 4), то на основании этого можно графически определить температуры кипения изо-алкиластатидов, зная их времена удерживания при строго контролируемых условиях хроматографирования. Эти температуры оказались равными:

для астатистого изо-пропила	$112^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$,
для " изо-бутила	$142^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{C}$,
для " изо-амила	$163^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{C}$,
для " оптически деятельного амила	$165^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{C}$.

В заключение авторы приносят благодарность В.А. Халкину за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин. *Chemické Zvesti* 21, 602 (1967).
2. В.А. Халкин, Ю.В. Норсеев, В.Д. Нефедов, М.А. Торопова, В.И. Кузин. *ДАН СССР*, 195, №3, 623 (1970).
3. G. Samson, A.H.W. Aten Jr. *Radiochim. Acta.*, 12, 55 (1969).
4. В.И. Кузин, В.Д. Нефедов, Ю.В. Норсеев, М.А. Торопова, В.А. Халкин. *Радиохимия*, 12, №2, 414 (1970).
5. G. Samson, A.H.W. Aten Jr. *Radiochim. Acta*, 13, N4, 220 (1970).
6. Б.И. Анвар, Б.П. Охотников. *ЖАХ*, 19, №4, 484 (1964).
7. A.G. Maddock, R. Wolfgang. "Nuclear Chemistry", vol.2 chapter 8, p.186. Academic Press N.Y. and L. 1968.

8. В. Херр, Ф. Шмидт, Г. Штеклин. сб. "Успехи и достижения газовой хроматографии", стр. 75, Изд. Гостоптехиздат, 1961 г.
9. А. Мэррей, Д.Л. Уильямс. "Синтезы органических соединений с изотопами галлоидов азота, кислорода, фосфора, серы". стр. 96, Изд. Ин.лит., М, 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 марта 1971 года.